

205. Die Infrarotspektren von Kettenmolekeln der Formel $R'CO(CH_2CH_2)_nCOR''$.

I. Rocking- und Twisting-Grundtöne

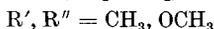
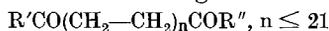
von H. Primas und Hs. H. Günthard.

(24. VII. 53.)

I. Einleitung.

Im Jahre 1950 haben *Brown, Sheppard & Simpson*¹⁾ die Ergebnisse einer Untersuchung über die Deutung der Infrarot- und *Raman*-Spektren von festen n-Paraffinen mit gerader Kohlenstoffatom-Zahl veröffentlicht. Diese Forscher stützten sich einerseits auf bis zu jenem Zeitpunkt bekannt gewordene Untersuchungen der Schwingungsspektren²⁾³⁾⁴⁾ der festen n-Paraffine und andererseits auf die theoretischen Normalschwingungsspektren recht weitgehend vereinfachter Modelle von n-Paraffinen. Als Hauptresultat der Arbeit von *Brown et al.*¹⁾ darf man wohl die Ordnung der an den festen n-Paraffinen mit 8, 10, 12 und 14 C-Atomen gefundenen Grundtöne in Serien betrachten. Dies betrifft speziell die Grundtöne⁵⁾ der „wagging“ ($\gamma_w(CH_2)$)-, „twisting“ ($\gamma_t(CH_2)$)- und „rocking“ ($\gamma_r(CH_2)$)-Schwingungen der Methylengruppen. Dadurch wurde in der Reihe der festen Paraffine eine systematische Deutung der Schwingungsspektren über das Gebiet der spezifischen Absorptionsbanden [$\delta(CH_2)$ 1460 cm^{-1} , $\delta_s(CH_3)$ 1375 cm^{-1} , $\delta_a(CH_3)$ 1470 cm^{-1}] hinaus in das Fingerprintgebiet unterhalb 1300 cm^{-1} angebahnt.

Ungefähr gleichzeitig mit inzwischen bereits veröffentlichten Untersuchungen von *R. N. Jones et al.*⁶⁾ über die Infrarot-Absorptionsspektren von gesättigten Fettsäuren und verwandten Verbindungen wurden von *Prelog* und Mitarb.⁷⁾ in unserem Laboratorium synthetische Arbeiten über unverzweigte, langkettige Dicarbonsäureester, Ketosäureester und Diketone der allgemeinen Formel



durchgeführt. Die an diesen Verbindungen beobachteten IR.-Spektren weisen ähnlich wie die von *R. N. Jones*⁶⁾ untersuchten Spektren bemerkenswerte Bandenfolgen besonders im Gebiet 1200–1320 cm^{-1}

¹⁾ *J. K. Brown, N. Sheppard & D. M. Simpson*, Disc. Faraday Soc. **9**, 261 (1950).

²⁾ *Rank, Sheppard & Szasz*, J. Chem. Phys. **17**, 83 (1947).

³⁾ *Sheppard & Szasz*, *ibid.* **17**, 86 (1947).

⁴⁾ *Mizushima & Simanouti*, Am. Soc. **71**, 1320 (1949).

⁵⁾ In der Bezeichnungsweise von *J. K. Brown et al.*

⁶⁾ *R. G. Sinclair, A. F. MacKay & R. N. Jones*, Am. Soc. **74**, 2570, 2575, 2578 (1952).

⁷⁾ *S. D. Heineman, V. Prelog & Hs. H. Günthard*, Helv., **36**, 1147 (1953).

auf¹⁾. Sie liegen also in einer Region, in welcher nach der erwähnten Untersuchung von *Brown et al.*²⁾ die Serien der infrarotaktiven twisting- oder wagging-Grundtöne der CH₂-Gruppen beobachtbar sein sollten. In den Spektren der festen Paraffine wurden bisher (für C₈-C₁₀-, C₁₂- und C₁₄-Alkane) nur zwei Linien der entsprechenden Serien von $\gamma_l(\text{CH}_2)$ aufgefunden²⁾ und höchstens vier (bei C₁₄) der der $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Serie zugeordneten Banden, obgleich die Serien im IR.-Spektrum für ein C_{2n}H_{4n+2}-n-Paraffin aus je n - 1 nicht entarteten Normalschwingungen bestehen sollten³⁾.

Von den in Fig. 1 und 2 wiedergegebenen IR.-Spektren der festen Verbindungen⁴⁾ (I) ausgehend, unternahmen wir in der vorliegenden Arbeit den Versuch, das Zustandekommen der Bandenfolgen zwischen 1200 und 1320 cm⁻¹ mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse zu interpretieren. Die hohe Zahl der Normalschwingungen derartiger Molekeln macht einige Vereinfachungen notwendig, die nachstehend aufgeführt sind.

Tabelle 1.
Bandenfolgen beim Typ XCO(CH₂-CH₂)_nCOY.

2n	X	Y	$\bar{\Delta\nu}$	σ	m*)
14	CH ₃	CH ₃	46,0 cm ⁻¹	± 0,1 cm ⁻¹	5
18	OCH ₃	OCH ₃	36,75	0,48	6
22	CH ₃	CH ₃	29,80	0,37	7
22	CH ₃	OCH ₃	29,40	0,25	7
22	OCH ₃	OCH ₃	29,83	0,94	6
24	OCH ₃	OCH ₃	27,33	0,61	8
34	OCH ₃	OCH ₃	19,11	0,39	10
42	OCH ₃	OCH ₃	15,64	0,24	11

*) m: Zahl der in den Bandenfolgen beobachteten Banden.

1. Die Molekeln der Verbindungen I sollen im festen Zustand die Symmetriegruppe C_{2h} besitzen⁵⁾, und für ihre Schwingungsspektren sollen die Auswahlregeln dieser Gruppe erfüllt sein.

2. Als Modell sei eine Kette des Typs X(CH₂-CH₂)_nX zulässig, in der X Teilchen mit ca. der doppelten Masse einer CH₂-Gruppe be-

¹⁾ Bereits *R. N. Jones* zeigte, dass die analogen Bandenfolgen bei den von ihm untersuchten Verbindungen bis zu Temperaturen $\geq -190^\circ\text{C}$ temperaturunabhängig zu sein scheinen. Dies lässt vermuten, dass es sich nicht um Gitterschwingungen, sondern um Grundtöne der Molekeln handelt.

²⁾ *J. K. Brown, N. Sheppard & D. M. Simpson*, *Disc. Faraday Soc.* **9**, 261 (1950).

³⁾ Siehe die folgende Tab. 1.

⁴⁾ Eine Anzahl der hier zitierten Substanzen ist nicht in der sub Fussnote 7, S. 1659 ref. Arbeit enthalten. Prof. *Prelog* und Mitarb. werden über diese Verbindungen noch berichten.

⁵⁾ Für die festen Paraffine C_{2n}H_{4n+2} wurde diese Symmetriegruppe röntgenographisch von *A. Müller*, *Proc. Roy. Soc. A* **120**, 437 (1928), sichergestellt. Einen ähnlichen Beweis für die hier gemachte Annahme besitzt man unseres Wissens zur Zeit noch nicht.

deuten¹⁾. Als Valenzwinkel wird durchwegs der Tetraederwinkel angenommen. Die Gültigkeit der Resultate wird dadurch auf genügend hohe Werte von n ($n > 5$) beschränkt.

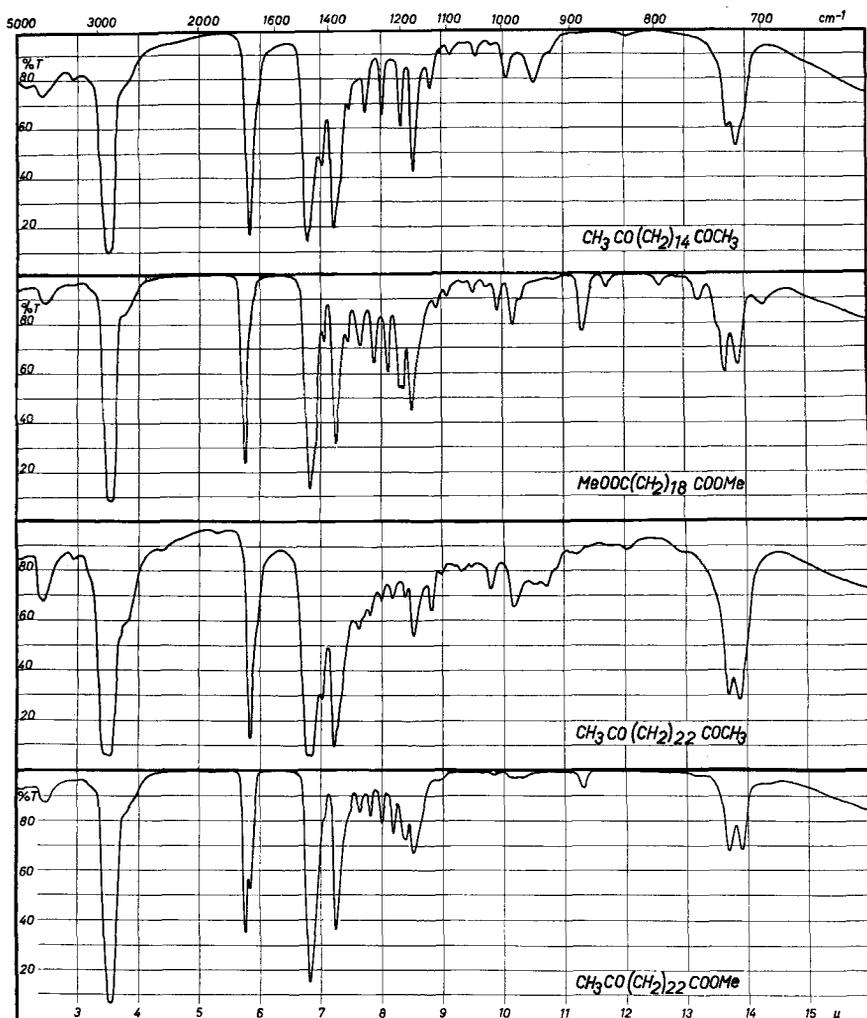


Fig. 1.

3. Der Einfluss der Gitterschwingungen wird als vernachlässigbar klein betrachtet. Immerhin ist nicht auszuschliessen, dass die Um-

¹⁾ Es ist nicht leicht, den durch die Wahl dieses Modells verursachten Fehler ohne umfangreiche, numerische Untersuchungen abzuschätzen. Über eine qualitative Aussage des Verhaltens der Eigenwerte s. w. u. Für genügend lange Ketten (hohe Werte von n) lässt sich jedoch an Hand dieses qualitativen Kriteriums voraussagen, dass die Verteilung der berechneten $\gamma_t(\text{CH}_2)$ - und $\gamma_r(\text{CH}_2)$ -Schwingungen nicht merklich beeinflusst wird.

gebung einer Molekel im Gitter zu beträchtlichen Änderungen der Intensität der Absorptionsbanden Anlass geben kann.

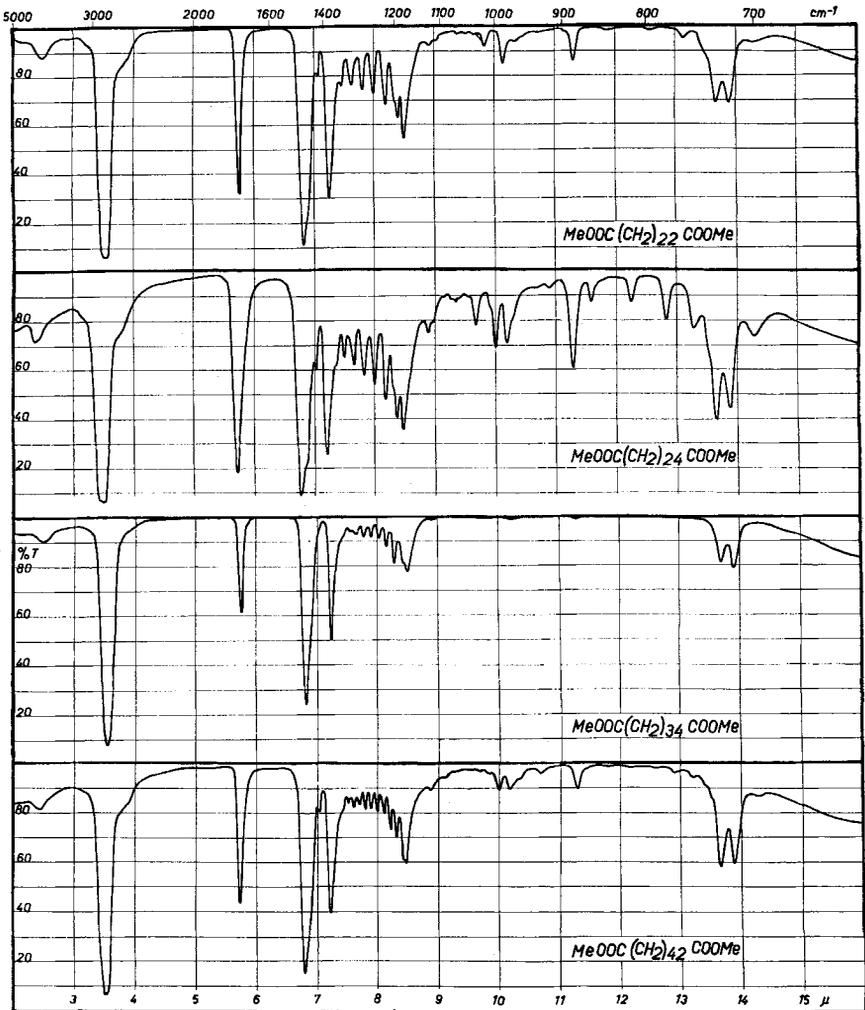


Fig. 2.

4. Als Potentialmatrix wird eine reine Diagonalform verwendet. Es scheint zwar, dass das Auftreten von Crosstermen zwangsläufig mit dem der Diagonaltermen verbunden ist¹⁾. Im allgemeinen sind jene klein gegen diese und somit dürfte im Rahmen der weiteren Voraussetzungen 2, 3, 5 die Beschränkung auf eine Diagonalform gerechtfertigt sein.

¹⁾ Siehe z.B. P. Torkington, J. Chem. Phys. **21**, 83 (1953).

5. Für die Normalkoordinatenanalyse werden in der Klasse A_u die Torsionsschwingungen des Skeletts und die Streckschwingungen $\nu(\text{CH})$ weggelassen¹⁾.

II. Normalkoordinatenanalyse.

1. Symmetrietypus der Normalschwingungen und interne Koordinaten.

a) Für die Verteilung der Normalschwingungen einer Molekel der Formel $\text{X}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{X}$ auf die irreduziblen Darstellungen der Gruppe C_{2n} findet man (unter Verwendung der üblichen Terminologie für die Grundtöne und Weglassen der Schwingungen der Endgruppen):

Tabelle 2.

Schwingung	VKK ²⁾	total	Anzahl				Frequenzbereich ³⁾ cm^{-1}
			A_g	A_u	B_g	B_u	
$\nu(\text{CH})$	R^I	$4n$	n	n	n	n	≥ 2800
$\delta(\text{CH}_2)$	R^{II}	$2n$	n	—	—	n	1450–1470
$\gamma_w(\text{CH}_2)$	R^{VI}	$2n$	n	—	—	n	B_u : 1350–1240 A_g : 1300
$\gamma_t(\text{CH}_2)$	R^V	$2n$	—	n	n	—	A_u : 1300–1190
$\nu(\text{CC})$	R^I	$2n-1$	n	—	—	$n-1$	1150–890
$\gamma_r(\text{CH}_2)$	R^{VII}	$2n$	—	n	n	—	970–710
C—C-Torsion	R^{III}	$2n-3$	—	$n-1$	$n-2$	—	600
$\delta(\text{CCC})$	R^{II}	$2n-2$	$n-1$	—	—	$n-1$	430

b) Ausdrücke für die internen Koordinaten⁴⁾.

Bedeutung der Zeichen:

A = reziproker Wert des Kernabstandes CC

A_x = reziproker Wert des Kernabstandes CX

λ = reziproker Wert des Kernabstandes CH

¹⁾ An sich wäre die Störung, welche die Kopplung der $\gamma_t(\text{CH}_2)$ - und $\gamma_r(\text{CH}_2)$ -Schwingungen mit den Torsionsschwingungen des Skeletts bewirkt, ohne übermäßigen rechnerischen Aufwand berechenbar. Für die später zu behandelnden B_u -Schwingungen wurde dies durchgeführt.

²⁾ Abkürzung für Valenzkoordinaten; die Bezeichnung richtet sich nach den Definitionen einer Arbeit über interne Koordinaten von *Hs. H. Günthard, T. Gümman & E. Heilbronner*, *Helv.* **32**, 178 (1949).

³⁾ Nach *J. K. Brown et al.*, l. c.

⁴⁾ Die Bindungseinheitsvektoren sind in der von *Günthard et al.* angegebenen Reihenfolge bezeichnet. Die Ausdrücke für die \vec{s}_{kt} der Koordinate R^{VII} dieser Autoren sind infolge eines Versehens unrichtig angegeben worden, die richtigen \vec{s}_{kt} sind:

$$\vec{s}_{VII,1} = -A\lambda_1 [-\vec{n}_{34} \sin \alpha_{32} - \vec{n}_{42} \sin \alpha_{42} - \vec{e}_1 (\cos \beta_{1,23} \sin \alpha_{23} + \cos \beta_{1,24} \sin \alpha_{24})] + A \cdot \cos \varphi \operatorname{tg} \alpha_{12} \cdot \vec{s}_{II,1}^{(12)}$$

$$\vec{s}_{VII,2} = -A\lambda_2 [\vec{n}_{31} \sin \alpha_{31} + \vec{n}_{41} \sin \alpha_{41} - \vec{e}_2 (\cos \beta_{1,23} \sin \alpha_{23} + \cos \beta_{1,24} \sin \alpha_{24})] + A \cdot \cos \varphi \operatorname{tg} \alpha_{12} \cdot \vec{s}_{II,2}^{(12)}$$

$$\vec{s}_{VII,3} = -A\lambda_3 (\vec{n}_{12} \sin \alpha_{12} - \vec{e}_3 \cos \beta_{3,12} \sin \alpha_{12}) - (A/2) \cos \varphi \operatorname{ctg} (\alpha_{34}/2) \cdot \vec{s}_{II,3}^{(34)}$$

$$\vec{s}_{VII,4} = -A\lambda_4 (\vec{n}_{12} \sin \alpha_{12} - \vec{e}_4 \cos \beta_{4,12} \sin \alpha_{12}) - (A/2) \cos \varphi \operatorname{ctg} (\alpha_{34}/2) \cdot \vec{s}_{II,4}^{(34)}$$

$\vec{s}_{VII,5}$: bleibt unverändert.

M = reziproker Wert der Masse des C-Atoms
 M_x = reziproker Wert der Masse des Atoms X
 μ = reziproker Wert der Masse des H-Atoms

Rocking-Koordinate R^{VII}

$$\begin{aligned}\bar{s}_1 = \bar{s}_2 &= -(\sqrt{3}/2) A \bar{n}_{12} & \bar{s}_4 &= -(\lambda/2) (\sqrt{2} \bar{e}_4 + \sqrt{3} \bar{n}_{12}) \\ \bar{s}_3 &= (\lambda/2) (\sqrt{2} \bar{e}_3 - \sqrt{3} \bar{n}_{12}) & \bar{s}_5 &= \sqrt{3} (A + (\lambda/3)) \bar{n}_{12}\end{aligned}$$

Twisting-Koordinate R^V

$$\bar{s}_1 = -\bar{s}_2 = +(\sqrt{3}/8) A \bar{n}_{12} \quad \bar{s}_3 = -\bar{s}_4 = +(\sqrt{3}/8) \lambda \bar{n}_{34} \quad \bar{s}_5 = 0$$

Aus einem Satz äquivalenter interner Koordinaten R^{VII} oder R^V erhält man für die zu A_n gehörenden Symmetriekoordinaten

$$\mathfrak{R}^{VII} = 2^{-\frac{1}{2}} (R_1^{VII} + R_2^{VII}) \quad \text{bzw.} \quad \mathfrak{R}^V = 2^{-\frac{1}{2}} (R_1^V + R_2^V).$$

2. Reziproke der Matrix der kinetischen Energie.

Die Matrix \mathfrak{G}^1 der reziproken Form der kinetischen Energie T:

$$2 T = \{\tilde{\mathfrak{R}}\} \mathfrak{G}^{-1} \{\mathfrak{R}\}$$

lässt sich in der folgenden Weise teilen:

$$\mathfrak{G} = \begin{pmatrix} \mathfrak{G}^{RR} & \mathfrak{G}^{RT} \\ \mathfrak{G}^{RT} & \mathfrak{G}^{TT} \end{pmatrix}.$$

Die Teilmatrizen haben die Dimension $n \times n$, und es gehört

\mathfrak{G}^{RR} zum Raum der rocking-VSK²),

\mathfrak{G}^{TT} zum Raum der twisting-VSK,

\mathfrak{G}^{RT} zur Kreuzung beider.

Für die Elemente der Teilmatrizen erhält man die folgenden Ausdrücke:

a) Rocking:

$$\mathfrak{G}^{RR} = \tilde{\mathfrak{G}}^{RR^3}$$

$$\mathfrak{G}_{11}^{RR} = 3 [(A^2/2) + (\lambda A/3) + (\lambda^2/9)] M + \lambda^2 \mu/2$$

$$\mathfrak{G}_{12}^{RR} = -3 A [(3/4) A + \lambda/3] M$$

$$\mathfrak{G}_{13}^{RR} = (3/4) A^2 M$$

$$\mathfrak{G}_{kk}^{RR} = 3 [(3/2) A^2 + (2/3) \lambda A + \lambda^2/9] M + \lambda^2 \mu/2, \quad (2 \leq k \leq n-1)$$

$$\mathfrak{G}_{k, k+1}^{RR} = \mathfrak{G}_{k+1, k}^{RR} = -3 A (A + \lambda/3) M$$

$$\mathfrak{G}_{k, k+2}^{RR} = \mathfrak{G}_{k+2, k}^{RR} = (3/4) A^2 M, \quad (k+2 \leq n)$$

$$\mathfrak{G}_{nn}^{RR} = 3 [(5/4) A^2 + (2/3) \lambda A + \lambda^2/9] M + (3/4) A^2 M_x + \lambda^2 \mu/2;$$

alle übrigen Elemente verschwinden.

b) Twisting:

$$\mathfrak{G}^{TT} = \tilde{\mathfrak{G}}^{TT}$$

$$\mathfrak{G}_{12}^{TT} = -3 A^2 M/8$$

$$\mathfrak{G}_{kk}^{TT} = 3 A^2 M/4 + 3 \lambda^2 \mu/4, \quad (1 \leq k \leq n-1)$$

¹⁾ E. Br. Wilson jr., J. Chem. Physics **7**, 1047 (1939); **9**, 76 (1941).

²⁾ VSK: Valenz-Symmetriekoordinaten.

³⁾ ~ bedeutet die Transponierte.

$$\mathfrak{G}_{k, k+1}^{TT} = 0$$

$$\mathfrak{G}_{k, k+2}^{TT} = -3 A^2 M/8, \quad (3 \leq k+2 \leq n)$$

$$\mathfrak{G}_{nn}^{TT} = (3 A^2 M/8) + (3 A^2 M_x/8) + 3 \lambda^2 \mu/4;$$

alle übrigen Elemente verschwinden.

c) Kreuzung: \mathfrak{G}^{RT}

$$\mathfrak{G}_{11}^{RT} = (3/2^{3/2}) A(A + \lambda/3) M$$

$$\mathfrak{G}_{12}^{RT} = \mathfrak{G}_{k, k+1}^{RT} = \mathfrak{G}_{21}^{RT} = \mathfrak{G}_{k+1, k}^{RT} = -(3/2^{3/2}) A(A + \lambda/3) M$$

$$\mathfrak{G}_{13}^{RT} = \mathfrak{G}_{k, k+2}^{RT} = -\mathfrak{G}_{31}^{RT} = -\mathfrak{G}_{k+2, k}^{RT} = + (3/2^{5/2}) A^2 M$$

$$\mathfrak{G}_{nn}^{RT} = (3/2^{5/2}) A^2 (M_x - M);$$

alle übrigen \mathfrak{G}_{ik}^{RT} verschwinden.

3. Matrix der potentiellen Energie.

Bei Vernachlässigung aller Wechselwirkungskonstanten besteht die Potentialform \mathfrak{F} (in VSK) aus zwei Einzelformen:

$$\mathfrak{F} = f_r \cdot E + f_t \cdot E^1$$

alle übrigen Elemente verschwinden.

4. Numerische Werte.

a) Kernabstände und Massen

Bindung	Kernabstand	Atomsorte	Masse
CC	1,565 Å ²)	C	12,01 g/g-Atom
CX	1,565	X	28,01
CH	1,099	H	1,008

b) Kraftkonstanten (VKK)

VKK	Literaturwerte	diese Arbeit
$f_r(\text{CH}_2)$	0,700 · 10 ⁻¹¹ erg/rad ² ³⁾ 0,764 · 10 ⁻¹¹ ⁴⁾	0,70 · 10 ⁻¹¹ erg/rad ²
$f_t(\text{CH}_2)$	1,326 · 10 ⁻¹¹ ³⁾ 1,294 · 10 ⁻¹¹ ⁴⁾	1,326 · 10 ⁻¹¹

c) Zur Erleichterung der numerischen Rechnung werden Längen und Massen in Å resp. in g/g-Atom, die Kraftkonstanten in erg/rad², und die Frequenzen in cm⁻¹ gemessen. Dann nimmt die Eigenwertgleichung die Form $|\mathfrak{F}\mathfrak{G} - a \cdot \tilde{\nu}^2 \cdot E| = 0$ an, wo $a = 5,8890 \cdot 10^{-18}$ EH.

¹⁾ E: Einheitsmatrix der Dimension n × n.

²⁾ G. Glockler, J. Chem. Phys. **17**, 747 (1949), Bond Energies and Bond Distances of the Normal Paraffins.

³⁾ Beobachtet an Malonitril, F. Halverson & R. J. Francel, J. Chem. Phys. **17**, 694 (1949).

⁴⁾ Beobachtet an Methylenchlorid, J. C. Decius, J. Chem. Phys. **16**, 214 (1948).

5. Berechnung der Eigenfrequenzen der $\gamma_r(\text{CH}_2)$ und $\gamma_t(\text{CH}_2)$.

Die Berechnung der Eigenfrequenzen stösst im vorliegenden Fall auf die praktische Schwierigkeit der Bestimmung der charakteristischen Zahlen von Matrizen von relativ hohen Dimensionen (bis zu 40×40). Obgleich die Matrizen nicht voll aufgefüllt sind, wäre die numerische Berechnung der Eigenfrequenzen für so hohe Grade eine sehr zeitraubende oder nicht durchführbare Aufgabe, wenn nicht geeignete Näherungsverfahren zu ihrer Lösung gefunden werden könnten. Die Gestalt der Matrizen \mathfrak{G} legt den Gedanken nahe, sie mit Kontinuanten zu verknüpfen zu versuchen oder mit Hilfe der Störungsrechnung zu diagonalisieren.

a) Zunächst lässt sich, da \mathfrak{F} eine Diagonalmatrix ist, die charakteristische Gleichung in

$$|\mathfrak{F}^{\frac{1}{2}} \mathfrak{G} \mathfrak{F}^{\frac{1}{2}} - \bar{\nu}^2 \mathbf{a} \cdot \mathbf{E}| = 0$$

transformieren, mit

$$\mathfrak{F}^{\frac{1}{2}} = f_{\frac{1}{t}}^{\frac{1}{2}} \cdot \mathbf{E} + f_{\frac{1}{r}}^{\frac{1}{2}} \cdot \mathbf{E};$$

dadurch wird die zu diagonalisierende Matrix $\mathfrak{F}^{\frac{1}{2}} \mathfrak{G} \mathfrak{F}^{\frac{1}{2}}$ symmetrisch.

b) Mathematische Hilfsmittel.

1. Störungsrechnung von *Per-Olov Löwdin*¹⁾. Es sei im Raume \mathfrak{R} ein Eigenwertproblem mit symmetrischer Matrix \mathbf{H}

$$|\mathbf{H} - \kappa \cdot \mathbf{E}| = 0, \quad \mathbf{H} = \begin{pmatrix} \mathbf{H}^{11} & \mathbf{H}^{12} \\ \mathbf{H}^{12} & \mathbf{H}^{22} \end{pmatrix} \quad (1)$$

gegeben, welches in nullter Näherung in zwei Teilräumen \mathfrak{R}_1 und \mathfrak{R}_2 in die Teilprobleme

$$|\mathbf{H}^{11} - \kappa \mathbf{E}| = 0 \quad \text{und} \quad |\mathbf{H}^{22} - \kappa \mathbf{E}| = 0 \quad (2)$$

zerfalle. Infolge der Kreuzung \mathbf{H}^{12} beider Teilräume werden die charakteristischen Zahlen von \mathbf{H}^{11} und \mathbf{H}^{22} gestört. Nach *Löwdin* kann die Störung beispielsweise der charakteristischen Zahlen von \mathbf{H}^{11} auf die folgende Weise berechnet werden: vorausgesetzt, dass die Matrix \mathbf{U}^{11} existiert, sind die gestörten charakteristischen Zahlen im Teilraum \mathfrak{R}_1 bestimmt durch

$$|\mathbf{U}^{11} - \kappa \mathbf{E}| = 0, \quad (3)$$

wobei

$$\mathbf{U}^{11} = \mathbf{H}^{11} - \mathbf{H}^{12} \left(\frac{\delta_{ik}}{\mathbf{H}_{ik}^{22} - \kappa} \right) \tilde{\mathbf{H}}^{12} + \mathbf{H}^{12} \left(\frac{\delta_{ik}}{\mathbf{H}_{ik}^{22} - \kappa} \right) \mathbf{H}'^{22} \left(\frac{\delta_{ik}}{\mathbf{H}_{ik}^{22} - \kappa} \right) \tilde{\mathbf{H}}^{12} - \dots \quad (4)$$

mit

$$\mathbf{H}'^{22} = \mathbf{H}^{22} - \left(\delta_{ik} \mathbf{H}_{ik}^{22} \right). \quad (5)$$

2. Eine Kontinuante $\mathbf{A} = (\mathbf{A}_{ik})$ mit

$$\mathbf{A}_{ik} = \sum_{M=0}^L a_M (\delta_{i+M, k} + \delta_{i, k+M})$$

lässt sich offenbar aus elementaren Kontinuanten \mathbf{K}_M zusammensetzen

$$\mathbf{A} = \sum_{M=0}^L a_M \cdot \mathbf{K}_M,$$

1) *Per-Olov Löwdin*, J. Chem. Phys. **19**, 1396 (1951).

2) Die übliche Theorie der Diagonalisierung von variierten Formen kann hier nicht bequem angewandt werden. Es ist zwar möglich, im hier behandelten Fall die Ähnlichkeitstransformation allgemein anzugeben, welche die unvariierte Form auf Hauptachsen bringt, jedoch ist diese nicht von so einfacher Beschaffenheit, dass sich mit ihr bequem rechnen liesse.

wobei K_M definiert ist durch

$$K_M = (\delta_{i+M, k} + \delta_{i, k+M}), \quad (K_0 = 2E).$$

Sieht man von Abweichungen in der linken oberen und rechten unteren Ecke ab, so gilt die Beziehung

$$K_M \cdot K_N = K_{M+N} + K_{M-N} \quad (M, N = 0, 1, 2, \dots).$$

Da die Kontinuante K_1 der Dimension $n \times n$ die charakteristischen Zahlen¹⁾

$$\lambda_k(K_1) = 2 \cos \left(\frac{\pi k}{n+1} \right); \quad k = 1, 2, \dots, n$$

hat, findet man für das Matrizenpolynom A in der erwähnten Näherung die charakteristischen Zahlen²⁾

$$\lambda_k(A) = 2 \sum_{M=0}^L a_M \cdot \cos \left(M \frac{\pi \cdot k}{n+1} \right). \tag{6}$$

3. Sind im Eigenwertproblem der symmetrischen reellen Matrix P

$$P = \begin{bmatrix} P^{11} & P^{12} \\ \tilde{P}^{12} & P^{22} \end{bmatrix} \tag{7}$$

die $n \times n$ -Matrizen P^{11} , P^{22} und $P^{12}\tilde{P}^{12}$ durch Kontinuanten darstellbar, so kann P mit Hilfe der Löwdin'schen Störungsrechnung angenähert diagonalisiert werden. Es sei z. B.

$$\begin{aligned} P^{11} &= \alpha \cdot E + \beta K_1 + \gamma K_2 \\ P^{22} &= a \cdot E + b \cdot K_1 + c \cdot K_2 \\ P^{12} &= (\mu \{ \delta_{i, k+1} - \delta_{i+1, k} \} + \nu \{ \delta_{i, k+2} - \delta_{i+2, k} \}). \end{aligned}$$

Dann ergibt die Löwdin'sche Störungsrechnung (4) für die Matrizen U

$$U^{11} = P^{11} + (\lambda^{11} - a)^{-1} P^{12} \tilde{P}^{12} + (\lambda^{11} - a)^{-2} P^{12} (P^{22} - aE) \tilde{P}^{12} + \dots \tag{8}$$

Man findet für die darin auftretenden Matrizen leicht:

$$P^{12} \tilde{P}^{12} = \sum_{M=0}^4 f_M K_M \quad P^{12} (P^{22} - aE) \tilde{P}^{12} = \sum_{M=0}^6 g_M K_M \tag{9}$$

mit

$$\begin{aligned} f_0 &= \mu^2 + \nu^2 & g_0 &= 2 \mu \nu b - \mu^2 c \\ f_1 &= 2 \mu \nu & g_1 &= \mu^2 b + 2 \nu^2 b \\ f_2 &= -\mu^2 & g_2 &= 2 \mu^2 c + \nu^2 c \\ f_3 &= -2 \mu \nu & g_3 &= 2 \mu \nu c - \mu^2 b - \nu^2 b \\ f_4 &= -\nu^2 & g_4 &= -\mu^2 c - 2 \mu \nu b \\ & & g_5 &= -\nu^2 b - 2 \mu \nu c \\ & & g_6 &= -\nu^2 c. \end{aligned} \tag{10}$$

Zur Lösung der Säkulargleichung (3)

$$|U - \lambda E| = 0$$

bestehen z. B. folgende Möglichkeiten:

a) Approximative erste Näherung: Wir vernachlässigen die Terme zweiter Ordnung und setzen in (8) für λ die nullte Näherung

$$\lambda_0^{11} = \alpha$$

ein. Dann sind die charakteristischen Zahlen der Kontinuante

$$U^{11} = P^{11} + (\alpha - a)^{-1} P^{12} \tilde{P}^{12}$$

¹⁾ Vgl. *D. E. Rutherford*, Proc. Roy. Soc. Edinburgh, **A 62**, 229 (1948); **A 63**, 232 (1950/51).

²⁾ Vgl. *Courant & Hilbert*, Methoden der Mathematischen Physik, Bd. 1, S. 19.

gemäss Gleichungen (6) und (9) gegeben durch

$$\lambda^{11} \approx 2 \sum_{M=1}^4 q_M \cos \left(M \frac{\pi k}{n+1} \right) \quad (k = 1, 2, \dots, n) \quad (11)$$

mit

$$\begin{aligned} q_0 &= \frac{1}{2} \alpha + f_0 (\alpha - a)^{-1} & q_3 &= f_4 (\alpha - a)^{-1} \\ q_1 &= \beta + f_1 (\alpha - a)^{-1} & q_4 &= f_5 (\alpha - a)^{-1} \\ q_2 &= \gamma + f_2 (\alpha - a)^{-1} \end{aligned} \quad (12)$$

b) Exakte erste Näherung: Die exakte erste Näherung erhält man durch Auflösen der quadratischen Gleichung

$$\lambda_I^{11} = v + (\lambda_I^{11} - a)^{-1} w$$

als

$$\lambda_I^{11} = \frac{a+v}{2} \pm \sqrt{\frac{(a-v)^2}{4} + w} \quad (13)$$

mit

$$v = \alpha + 2 \beta \cos \left(\frac{\pi k}{n+1} \right) + 2 \gamma \cos \left(\frac{\pi k}{n+1} \right), \quad (k = 1, 2, \dots, n),$$

$$w = 2 \sum_{M=0}^4 f_M \cdot \cos \left(M \frac{\pi k}{n+1} \right).$$

c) Zweite Näherung: Auch die zweite Näherung ist leicht zu berechnen. Setzt man in (8) für λ die exakte erste Näherung λ_I ein, so erhält man für die zweite Näherung

$$\lambda_{II}^{11} = \lambda_I^{11} + 2 (\lambda_{II}^{11} - a)^{-2} \sum_{M=0}^6 g_M \cdot \cos \left(M \frac{\pi k}{n+1} \right). \quad (14)$$

Genau analoge Formeln gelten natürlich auch für λ^{22} .

c) Berechnung der rocking- und twisting-Eigenfrequenzen.

Zur Berechnung der Eigenfrequenzen der rocking- bzw. twisting-VSK kann man die Formeln (11), (13) und (14) direkt verwenden. Bei Unterdrückung der Verschiedenheit der Randglieder links oben und rechts unten¹⁾ in den Matrizen \mathfrak{G}^{RR} , \mathfrak{G}^{TT} und \mathfrak{G}^{RT} entspricht die Matrix $\mathfrak{F}^{\frac{1}{2}} \mathfrak{G}^{\frac{1}{2}}$ der Matrix P der Gleichung (7), wobei

$$\begin{aligned} \mathfrak{G}^{RR} &= \mathfrak{G}_{ii}^{RR} \cdot E + \mathfrak{G}_{i,i+1}^{RR} \cdot K_1 + \mathfrak{G}_{i,i+1}^{RR} \cdot K_2 \\ \mathfrak{G}^{TT} &= \mathfrak{G}_{ii}^{TT} \cdot E + \mathfrak{G}_{i,i+2}^{TT} \cdot K_2 \\ \mathfrak{G}^{RT} &= \mathfrak{G}_{i,i+1}^{RT} (\delta_{i,i+1} - \delta_{i,i-1}) + \mathfrak{G}_{i,i+2}^{RT} (\delta_{i,i+2} - \delta_{i,i-2}) \\ \mathfrak{F} &= \mathfrak{F}^{TT} + \mathfrak{F}^{RR} \\ \mathfrak{F}^{TT} &= f_t \cdot E \quad \mathfrak{F}^{RR} = f_r \cdot E \end{aligned}$$

(f_t, f_r Kraftkonstanten für twisting bzw. rocking).

Unter Benützung der numerischen Werte für die Matrixelemente resultieren die folgenden Gleichungen:

¹⁾ Der Einfluss dieser willkürlichen Abänderung der Matrix kann nach einem von *W. Ledermann*, Proc. Roy. Soc. A **182**, 362 (1943/44), angegebenen Satz übersehen werden. Danach ändert sich nämlich die Zahl der charakteristischen Zahlen einer symmetrischen Matrix in irgendeinem Bereiche nicht um mehr als $2r$, wenn r Zeilen der Matrix unter Erhaltung der Symmetrie willkürlich abgeändert werden. Gleichzeitig übersieht man — wenigstens qualitativ — den Einfluss der Abweichungen in den Randgliedern, wenn die Gleichungen (6) benutzt werden.

α) In der groben Näherung der Gleichung (11) erhält man

$$\left. \begin{aligned} \lambda^R &\approx 0,4136 - 0,1722 \Gamma + 0,0872 \Gamma^2 - 0,0384 \Gamma^3 + 0,0128 \Gamma^4 \\ \lambda^T &\approx 0,9104 - 0,0384 \Gamma - 0,0832 \Gamma^2 + 0,0384 \Gamma^3 - 0,0128 \Gamma^4 \end{aligned} \right\} \quad (15)$$

wobei

$$\Gamma = \cos \frac{\pi k}{n+1}, \quad (k = 1, 2, \dots, n), \quad \text{und } \lambda = 0,5889 \cdot 10^{-8} \cdot \tilde{\nu}^2.$$

Ein Vergleich der mit diesen einfachen Formeln berechneten Werte mit der zweiten Näherung (Gl. (14)) zeigt, dass die maximale Abweichung der nach (15) berechneten Frequenzen für rocking max. 1,5%, für twisting max. 0,5% beträgt.

β) Exakte erste und zweite Näherung. Die zweite Näherung (14) liefert gegenüber der exakten ersten Näherung (13) nur noch eine Korrektur von maximal 3‰.

Numerische Resultate:

1. Extremalfrequenzen.

Schwingung	Frequenzbereich in cm^{-1}	
	2. Näherung	empirisch ¹⁾ (C_6 -, C_8 -, C_{12} -, C_{14} -Paraffine)
rocking	717 ... 1109	720 ... 1000
twisting	1176 ... 1243	1190 ... 1250

Die berechneten Bereiche sind im Rahmen der Voraussetzungen 1, 2, 3, 4 und 5 unabhängig von der Kettenlänge. Die unteren Grenzen werden nie angenommen, ebenso nicht die obere Grenze der Rockingfrequenz, jedoch häufen sich die Linien mit zunehmender Kettenlänge um diese Grenzen.

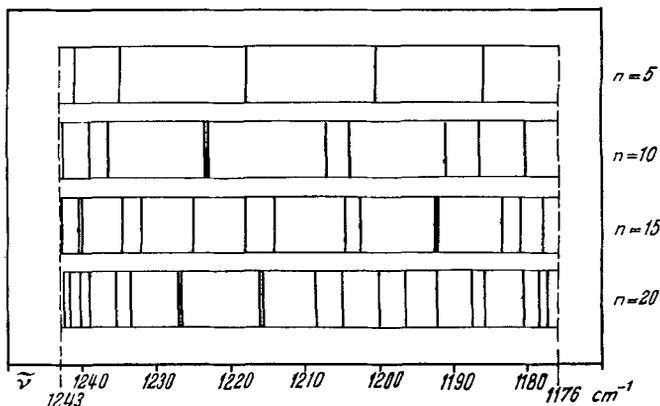


Fig. 3.

Twisting-Frequenzen von $\text{X}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{X}$

¹⁾ J. K. Brown et al., l.c. Diese Bereiche haben vorläufig nur Geltung für C_6 -, C_8 -, C_{12} -, C_{14} -Paraffine. C_2 - und C_4 -Paraffine wurden weggelassen, da der zu erwartende Einfluss der Endgruppen zu gross ist, um noch von „reinen“ twisting- bzw. rocking-Schwingungen sprechen zu können. Auf das in den IR-Spektren vieler Molekeln mit CH_2 -Ketten beobachtete Doublett bei 720 und 730 cm^{-1} möchten wir noch zurückkommen.

2. Verteilung der Frequenzen. In Fig. 3 sind die für einige Werte von n berechneten $\gamma_t(\text{CH}_2)$ - und in Fig. 4 für dieselben Werte n berechneten $\gamma_r(\text{CH}_2)$ -Frequenzen wiedergegeben. Diese Zahlen wurden mit der zweiten Näherung erhalten. Hieraus folgt zunächst für die rocking-Frequenzen, dass sie in Serien auftreten, deren langwelliger Rand bei ca. 720 cm^{-1} liegt, und sich bis auf ca. 1100 cm^{-1} hinauf erstrecken. Die twisting-Schwingungen sind ebenfalls in Serien geordnet, die bei ca. 1180 cm^{-1} einen langwelligeren Rand besitzen. Dieses Ergebnis stützt die Zuordnung von *Brown et al.* aufs beste.

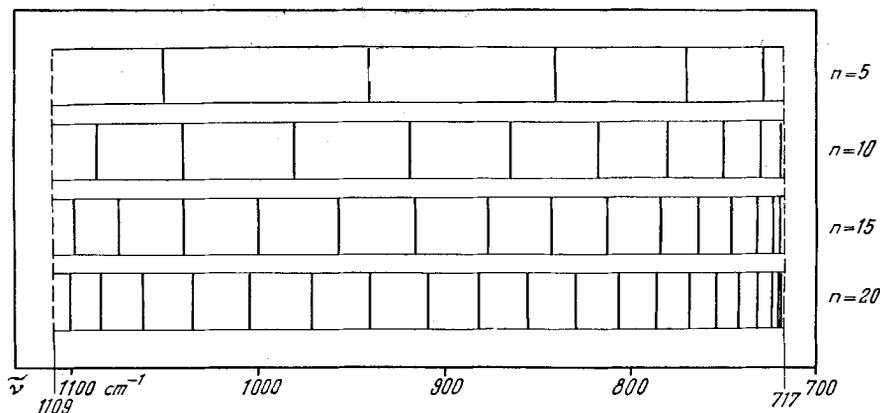


Fig. 4.

Rocking-Frequenzen von $\text{X}-(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n-\text{X}$

Auf den Entscheid, ob die zwischen $1200 \dots 1320\text{ cm}^{-1}$ beobachteten Bandenfolgen in den IR.-Spektren der hier untersuchten Verbindungen $\text{X}(\text{CH}_2-\text{CH}_2)_n\text{X}$ $\gamma_t(\text{CH}_2)$ - oder $\gamma_w(\text{CH}_2)$ -Schwingungen zuzuordnen sind, werden wir in der folgenden Arbeit eingehen.

Wir danken auch an dieser Stelle für die Unterstützung durch den *Schweizerischen Nationalfonds*.

Zusammenfassung.

Das Infrarotspektrum der twisting- und rocking-Normalschwingungen von Kettenmolekeln der allgemeinen Form $\text{RCO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{COR}$ wird vermittle einer Normalkoordinatenanalyse untersucht und mit der Erfahrung verglichen. Für die Berechnung der Eigenfrequenzen langer Ketten wird ein spezielles Näherungsverfahren entwickelt, welches in einer Kombination der Theorie einfacher Kontinuanten und der *Löwdin'schen* Störungsrechnung besteht und das die Aufstellung eines einfachen analytischen Ausdruckes für die Eigenschwingungen ermöglicht. Die für twisting- und rocking-Schwingungen berechneten Frequenzbereiche stimmen mit auf empirischer Grundlage getroffenen Zuordnungen für geradzahlige n -Paraffine überein und ergeben die Existenz von Bandenfolgen, wie sie in den Infrarotspektren vielgliedriger Kettenmolekeln beobachtet wurden.

Organisch-Chemisches Laboratorium
der Eidg. Technischen Hochschule, Zürich.